

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

Our team does not own copyrights for the most content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however, we are not able to be in contact with all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



TCBM Dergawa

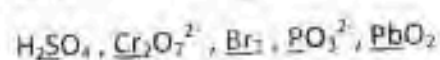
2011/2013

Série d'exercices de CHIMIE

Oxydo-réduction

Exercice 1 :

Déterminer le degré de d'oxydation de chacun des atomes soulignés des molécules suivantes :

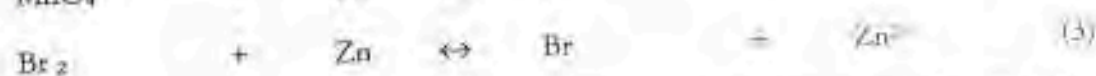
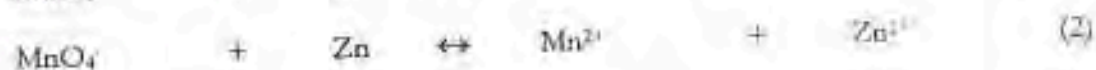
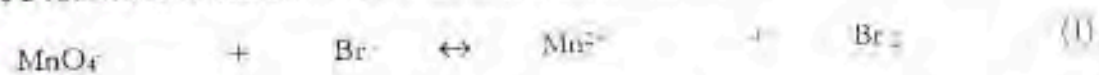


Equilibrer la réaction suivante en milieu basique :



Exercice 2 :

Soient les 3 réactions Redox en milieu acide dans lesquelles $\Delta G^\circ < 0$



- 1- Equilibrer les 3 réactions en identifiant les couples mis en jeu et les demi-réactions correspondantes.
- 2- Attribuer les valeurs des potentiels standards (E°) 1.51V, 1.06V et -0.76V aux couples correspondants en justifiant votre réponse
- 3- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction qui fait intervenir l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. On donne $F = 96500\text{C}$

Exercice 3 :

On considère la réaction :



Dont la constante d'équilibre $K = 1,4 \cdot 10^8$ à pH = 7 et à 25°C

Le potentiel apparent (incluant le pH) du couple $\text{NAD}^+ / \text{NADH}$ est $E_2^{\text{ap}} = -0,32\text{V}$

(Le NAD est dérivé de la vitamine B3 et joue un rôle dans la production de l'Adénosine Triphosphate (ATP), (transporteur de l'énergie dans les cellules)

Déterminer pour le couple acétone/isopropanol les potentiels standard E_1^{ap} (apparent, en fonction du pH) et E_1° à pH = 0 et à pH = 7

02/05/2013

Oxydo-Réduction

pour une molécule quelconque on considère comme
si toute les liaisons sont ioniques.
degré d'oxydation n. o dans les corps simple = 0
l'oxygène.

hydrogène avec les alcalins -I ($H^+ H^-$)
il s'appelle hydrogène.

Ex: SO_4^{2-} H_2SO_4

$$2(+I) + X + 4(-II) = 0$$

$$X = +VI$$

 $Cr_2O_7^{2-}$

$$2x - 7(-I) = -II$$

$$x = \frac{-II}{2} = +IV$$

$Br_2 \Rightarrow n.o = 0$ (corps simple)

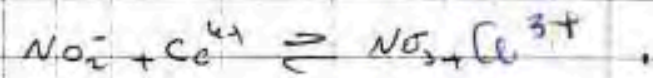
$$PO_4^{3-} : x + 3(-II) = -III$$

$$X = IV$$

$$n.o(P) = +IV$$

$$PbO_2 = X + 2(-II) = 0$$

$$X = +IV$$

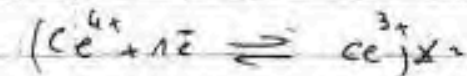
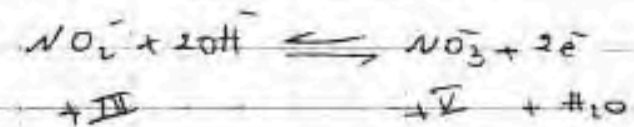


$$x + 2(-II) = (-I)$$

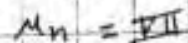
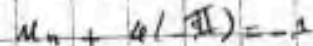
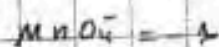
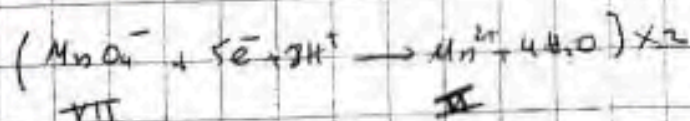
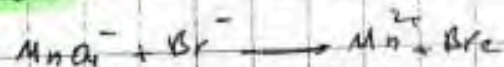
$$X = +III$$

$$2 + 3(-II) = -I$$

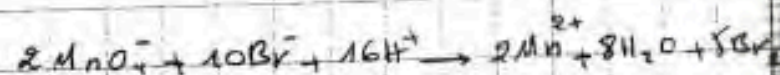
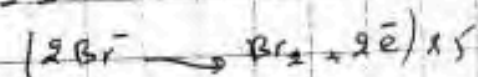
$$x = +IV$$



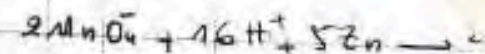
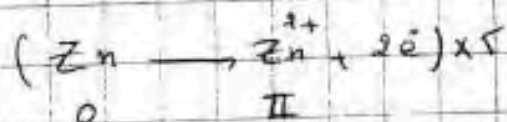
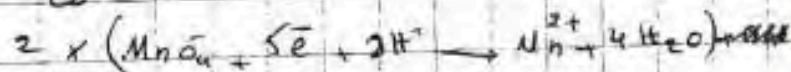
ex 1:



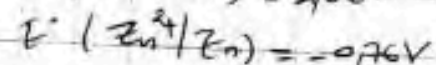
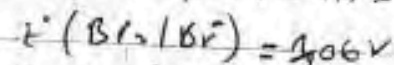
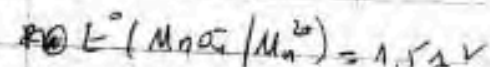
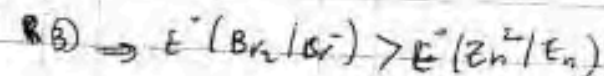
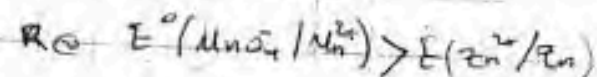
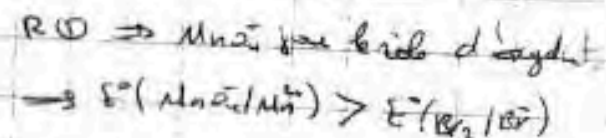
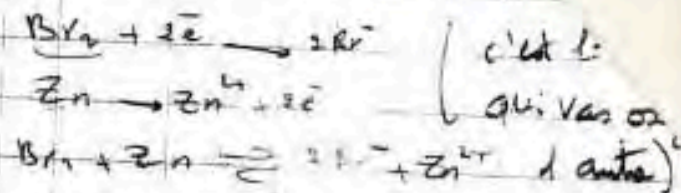
-I



②



③

④ - ΔG de la réaction

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G = -10 \times 96500 (1.51 + 0.76)$$

$$\Delta G = -2190.55 \text{ kJ}$$

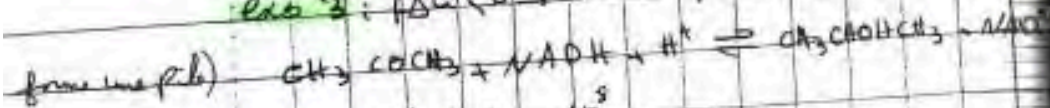
Par comparaison la force d'un red. Et d'un ox.
il faut comparer les nbs d'oxydation.

plus de grand nombre d'oxydation (→)

plus de moindre nombre d'oxydation (←)

ΔG > 0 → le système doit absorber de l'énergie

Exo 3: ΔG < 0 → réaction spontanée le des électrons



$$\bar{a} \begin{cases} K = 1,4 \cdot 10^5 \\ \text{pH} = 7 \\ T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K} \end{cases}$$

$$E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32\text{V}$$

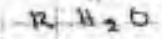
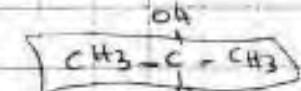
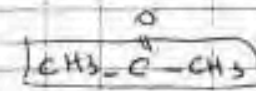
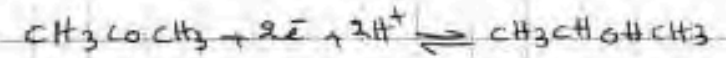
$$E^\circ(\text{acétone/isopropanol}) = ?$$

$$E^\circ(\text{acétone/isopropanol}) = ?$$

$$\rightarrow \bar{a} \text{ pH} = 0 \text{ et } \text{pH} = 7$$

Les $\frac{1}{2}$ réactions:

$\frac{1}{2}$ réduction:



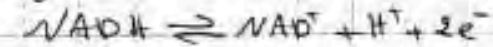
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3]}$$

$$E_1 = E_1^\circ + \underbrace{\frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2}_{E_1^{\circ 1}} + 0,03 \log \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{[\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3]}$$

ΔG° à l'équilibre

$$E_1^{\circ 1} = E_1^\circ - 0,06 \text{pH}$$

$\frac{1}{2}$ oxydation:



$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NAD}^+] [\text{H}^+]}{[\text{NADH}]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \underbrace{0,03 \log [\text{H}^+]}_{E_2^{\circ 1}} + 0,03 \log \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$$

$$E_2^{\circ 1} = E_2^\circ - 0,03 \text{pH}$$

$$\begin{cases} \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K \end{cases}$$

$$\Rightarrow nF\Delta E^\circ = RT \ln K$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,06}{2} \log K$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,06}{2} \log 1,4 \cdot 10^3$$

$$\Delta E^\circ = 0,24V$$

$$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

$$\Delta E^\circ = (E_1^{\circ'} + 0,06pH) - (E_2^{\circ'} + 0,03pH)$$

$$\Delta E^\circ = E_1^{\circ'} - E_2^{\circ'} + 0,03pH$$

$$E_1^{\circ'} = \Delta E^\circ + E_2^{\circ'} - 0,03pH$$

$\bar{a} \text{ pH} = 7$

$$E_2^{\circ'} = 0,24 + (-0,32) - 0,03 \times 7$$

$$E_1^{\circ'} = -0,29V \text{ à } pH=7$$

$$E_2^\circ = E_1^{\circ'} + 0,06pH$$

$$E_2^\circ = -0,29 + 0,06 \times 7$$

$$E_2^\circ = 0,13V \text{ à } pH=7$$

$$\bar{a} \text{ pH} = 0$$

$$E_1^\circ = E_2^\circ \text{ et } E_2^{\circ'} = E_1^\circ$$

$$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

$$\text{ou } \Delta E^\circ = E_1^{\circ'} + E_2^{\circ'}$$

$$E_1^{\circ'} = E_2^{\circ'} = \Delta E^\circ + E_2^{\circ'}$$

$$E_1^{\circ'} = E_2^{\circ'} = 0,24 - 0,32$$

$$E_1^{\circ'} = E_2^{\circ'} = -0,08V$$

Rappel (exo 2) oxydo red.

↑ oxydant
MnO₄⁻/Mn²⁺

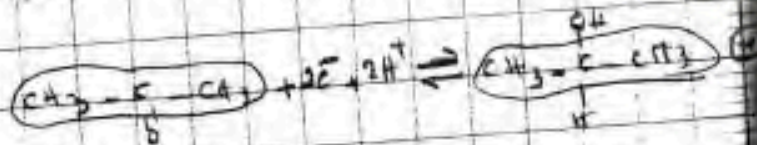
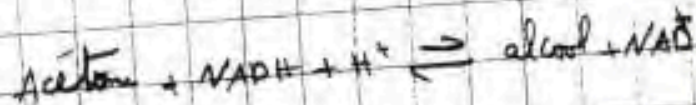
↑ (Br₂/Br⁻)

0 (H⁺/H₂)

↓ (Zn²⁺/Zn)

↓ réducteur

pour attribuer
E₁ p. 5 (E°)
on peut les
comparer les MO
entre 2 couples
on compare juste
dans le 1^{er} couple



R O

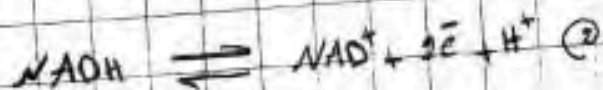
x = 1 = 0

x = II

R - OH₂

x = 1 + 1 = 0

x = 0



$$K = \frac{[\text{alcool}][\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}][\text{acétone}][\text{H}^+]}$$

potentiel d'une électrode → d'une réaction
 $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{acétone}][\text{H}^+]^2}{[\text{alcool}]}$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times 2 \log [\text{H}^+] + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{acétone}]}{[\text{alcool}]}$$

$$\Rightarrow E_1 = \underbrace{E_1^0 - 0,06 \text{ pH}}_{\text{potentiel apparent}} + 0,03 \log \frac{[\text{acétone}]}{[\text{alcool}]}$$

apparaît en 1^{er} lieu dans
la réaction

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NAD}^+][\text{H}^+]}{[\text{NADH}]} = E_2^0 - 0,03 \text{ pH} + 0,03 \log \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$$

$E_2^0 = -0,34 \text{ V}$

à l'équilibre ΔG = 0 donc c'est ΔE = 0
alors E₁ = E₂

$$E_1 - E_2 = 0$$

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{[Acetone][H^+]}{[Alcool]} \right) = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[NAD^+][H^+]}{[NADH]}$$

$$E_2^0 - E_1^0 = -0,03 \left[\log \frac{[Acetone][H^+]}{[Alcool]} - \log \frac{[NAD^+][H^+]}{[NADH]} \right]$$

$$E_2^0 - E_1^0 = -0,03 \log \frac{[Acetone][H^+]}{[Alcool]} + \frac{[NADH]}{[NAD^+][H^+]}$$

$$\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03} = \log \left(\frac{1}{K} \right)$$

Rq!!

E_1^0 définit
pour le pb

E_2^0 définit
le pb